



①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Off nl gungsschrift  
⑩ DE 44 26 132 A 1

⑤① Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 07 C 53/08**  
C 07 C 51/46  
C 07 C 51/215  
// C 07 C 13/18,55/14,  
B 01 J 31/04

②① Aktenzeichen: P 44 26 132.2  
②② Anmeldetag: 22. 7. 94  
④③ Offenlegungstag: 25. 1. 96

DE 44 26 132 A 1

⑦① Anmelder:  
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

⑦② Erfinder:  
Kysela, Ernst, Dr., 51427 Bergisch Gladbach, DE;  
Burkhardt, Bettina, 51465 Bergisch Gladbach, DE

⑤④ Verfahren zur Entwässerung von Essigsäure

⑤⑦ Ein Verfahren zur Entwässerung von Prozeßessigsäure aus der Flüssigphasenoxidation von Cyclohexan mit Luft durch Azeotropdestillation unter Verwendung von zugesetztem Cyclohexan bis auf einen Restgehalt von als 0,3 bis 0,7.

DE 44 26 132 A 1

## Beschreibung

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Entwässerung von Prozeßessigsäure aus der Flüssigphasenoxidation von Cyclohexan mit Luft in Gegenwart von Cobaltsalzen als Katalysator nach Abtrennung der Adipinsäure durch Filtration und der Cyclohexanphase durch Phasentrennung unter gleichzeitiger Vermeidung von Cobaltsalzfallungen in der Entwässerungskolonne, dadurch gekennzeichnet, daß man die an den Prozeßanfang zurückzuführende Essigsäurephase unter Verwendung von zugesetztem Cyclohexan einer Azeotropdestillation unter destillativer Entfernung des Wassers bis auf einen Restgehalt von 0,3 bis 0,7 Gew.-% unterzieht.

Beim Verfahren der mit der Veröffentlichungs-Nr. WO 94/07834 veröffentlichten internationalen Patentanmeldung wird Cyclohexan mit Sauerstoff oder einem Sauerstoff enthaltenden Gasgemisch (z. B. Luft) in Gegenwart von 0,15 bis 15 Molen Essigsäure als Lösungsmittel bei einem Druck von 1 bis 100, vorzugsweise 1 bis 70 und besonders bevorzugt 5 bis 40 atm einer Oxidationsreaktion unterzogen. Das den Oxidationsreaktor verlassende Reaktionsgemisch wird abgekühlt, die hierbei ausfallende Adipinsäure durch Filtration abgetrennt und das verbleibende zweiphasige flüssige Gemisch in eine unpolare, Cyclohexan-reiche und eine polare, Essigsäure-reiche, die Hauptmenge des Katalysators enthaltende polare Phase aufgetrennt. Die unpolare Phase wird vollständig, die polare Phase zu 10 bis 98, vorzugsweise 50 bis 95 und insbesondere 60 bis 90% an den Prozeßanfang zurückgeführt.

Die vorliegende Erfindung betrifft nun eine Verbesserung dieses vorbekannten Verfahrens, welche darin besteht, den an den Prozeßanfang zurückzuführenden Teil der polaren Phase durch Azeotropdestillation unter Verwendung von Cyclohexan als Schleppmittel von einem Teil des vorliegenden Wassers zu befreien. Hierbei ist wesentlich, daß nicht die Gesamtmenge des vorliegenden Wassers entfernt wird, um Cobaltsalzfallungen in der zu Azeotropdestillation eingesetzten Entwässerungskolonne zu vermeiden.

Die genannte, erfindungsgemäß zu behandelnde polare Phase enthält neben unterschiedlichen sonstigen Nebenprodukten (z. B. Cyclohexanol, Cyclohexanon, Cyclohexanolester u. dgl.) ca. 1 bis 6, vorzugsweise 3 bis 4 Gew.-% Wasser, ca. 6 bis 15, vorzugsweise 8 bis 9 Gew.-% Cyclohexan, ca. 60 bis 75, vorzugsweise 66 bis 68 Gew.-% Essigsäure, ca. 3 bis 6, vorzugsweise 3 bis 4 Gew.-% Adipinsäure und ca. 2500 bis 6000, vorzugsweise 3000 bis 4000 ppm (Gewicht) Cobalt in Form von Cobaltsalzen.

Durch die erfindungsgemäße Azeotropdestillation wird erreicht, daß der Wassergehalt des an den Prozeßanfang zurückzuführenden Teils der polaren Phase nicht unter ca. 0,3, vorzugsweise bei 0,4 bis 0,7 Gew.-% liegt, um so unerwünschten Ausfällungen und Ablagerungen von Cobaltsalzen vorzubeugen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise dergestalt durchgeführt, daß man die Azeotropdestillation kontinuierlich in einer Destillationskolonne durchführt, in welche die zu entwässernde polare Phase als Seitenstrom eingespeist wird, in den siedenden Sumpf abwärts fließt und mit einem Wassergehalt von 0,3 bis 0,7, vorzugsweise ca. 0,4 bis 0,7 Gew.-% aus dem siedenden Sumpf entnommen wird, während gleichzeitig Essigsäure enthaltendes Cyclohexan in die Kolonne eingepumpt wird, sich dort mit der eingespeisten polaren Phase mischt, einen Teil des in ihr enthaltenden Wassers

aufnimmt und als wäßriges Azeotrop über Kopf abgenommen und in einem Scheidegefaß in eine untere Wasserphase und eine mit Essigsäure gesättigte obere, im Kreislauf in die Kolonne zurückzuführende Cyclohexan/Essigsäure-Phase getrennt wird. Die obere Cyclohexan/Essigsäure-Phase stellt das im Kreislauf geführte Schleppmittel dar.

Das zuletztgenannte Schleppmittel besteht im allgemeinen aus einem Gemisch aus Cyclohexan und Essigsäure. Das Gewichtsverhältnis von in Kreislauf geführtem Schleppmittel zu zu entwässernder polarer Phase liegt im allgemeinen bei 1 : 1 bis 2 : 1.

Die Destillation kann bei Normaldruck und im Vakuum durchgeführt werden. Zur Vermeidung unerwünschter Reaktionen im Sumpf der Kolonne, wie etwa Veresterungsreaktionen, wird vorzugsweise im Vakuum gearbeitet. Die genauen Daten der Kolonne hängen von ihrer Auslegung ab. Typische Daten einer 4 m-Kolonne (2 m Packungshöhe) mit Wilson-Spiralen als Füllkörper bei Normaldruckbetrieb: 90°C Sumpftemperatur, 70°C Kopftemperatur; bei 600 mbar: 75°C Sumpftemperatur und 55°C Kopftemperatur.

Im nachfolgenden Beispiel beziehen sich alle Mengenangaben in "Prozent" und "ppm" auf das Gewicht.

## Beispiel

Die aus der Phasentrennung einer Cyclohexan-Oxidation anfallende, an den Prozeßanfang zurückzuführende polare Phase (Rohessigsäure) mit einem Gehalt an Wasser von 3 bis 4%, an Cyclohexan von 8 bis 9%, an Essigsäure von 66 bis 68%, an Adipinsäure von 3 bis 4% und an Cobaltacetat in einer Menge entsprechend 3000 bis 4000 ppm Co wird in einer Menge von 1000 ml/h als Seitenstrom in eine mit Wilson-Spiralen gefüllte Glas-Kolonne der Höhe 2 m eingespeist und fließt abwärts in den bei einer Temperatur von 95°C siedenden Sumpf und von diesem über einen Überlauf in die Vorlagen. Zur Entfernung des Reaktionswassers wird zusätzlich über einen weiteren Seitenstrom Essigsäure-gesättigtes Cyclohexan in einer Menge von 1000 ml/h in die Kolonne eingepumpt. Das Schleppmittel vermischt sich mit der eingespeisten Rohessigsäure, nimmt einen Teil des Wassers und etwas Essigsäure auf und wird als wäßriges Azeotrop über Kopf abgenommen. In einem Scheidegefaß trennt sich das Destillat in eine 15% Essigsäure enthaltende untere Wasserphase und eine mit Essigsäure gesättigte Cyclohexanphase. Diese obere Cyclohexan/Essigsäure-Phase wird wieder in die Kolonne zurückgepumpt und stellt das im Kreislauf geführte Schleppmittel dar.

Die in den Vorlagen gesammelte Rohessigsäure weist einen Wassergehalt von ca. 0,6% auf.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Entwässerung von Prozeßessigsäure aus der Flüssigphasenoxidation von Cyclohexan mit Luft in Gegenwart von Cobaltsalzen als Katalysator nach Abtrennung der Adipinsäure durch Filtration und der Cyclohexanphase durch Phasentrennung unter gleichzeitiger Vermeidung von Cobaltsalzfallungen in der Entwässerungskolonne, dadurch gekennzeichnet, daß man die an den Prozeßanfang zurückzuführende Essigsäurephase unter Verwendung von zugesetztem Cyclohexan einer Azeotropdestillation unter destillativer Entfernung des Wassers bis auf einen Restgehalt

von weniger als 0,3 bis 0,7 Gew.-% unterzieht.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Azeotropdestillation kontinuierlich in einer Destillationskolonne durchführt, in welche die zu entwässernde polare Phase als Seitenstrom eingespeist wird, in den siedenden Sumpf abwärts fließt und mit einem Wassergehalt von als 0,4 bis 0,7 Gew.-% aus dem siedenden Sumpf entnommen wird, während gleichzeitig Essigsäure enthaltendes Cyclohexan in die Kolonne eingepumpt wird, sich dort mit der eingespeisten polaren Phase mischt, einen Teil des in ihr enthaltenden Wassers aufnimmt und als wäßriges Azeotrop über Kopf abgenommen und in einem Scheidegefäß in eine untere Wasserphase und eine mit Essigsäure gesättigte obere, im Kreislauf in die Kolonne zurückzuführende Cyclohexan/Essigsäure-Phase getrennt wird.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

DE 44 26 132 A1

# TRANSLATION

---

Translated from German by the Ralph McElroy Co., Custom Division  
P.O. Box 4828, Austin, Texas 78765 USA



Code: 2154-54036

## Description

The object of the invention is a method for dehydration of process acetic acid from the liquid-phase oxidation of cyclohexane with air, in the presence of cobalt salts as a catalyst after separation of the adipic acid by filtration and the cyclohexane phase by phase separation, while simultaneously avoiding cobalt salt precipitates in the dehydration column, characterized in that the acetic acid phase to be returned to the beginning of the process is subjected to azeotropic distillation by the use of added cyclohexane, under distillative removal of the water down to a residual content of 0.3-0.7 wt%.

In the method according to the international patent application published under publication No. WO 94/07834, cyclohexane is subjected to an oxidation reaction with oxygen or an oxygen-containing gas mixture (e.g., air) in the presence of 0.15-15 mol acetic acid as a solvent at a pressure of 1-100, preferably 1-70, and particularly preferred, 5-40 atm. The reaction mixture leaving the oxidation reactor is cooled, the precipitated adipic acid is removed by filtration and the remaining, two-phase liquid mixture is separated into a nonpolar, cyclohexane-rich phase, and a polar, acetic-acid-rich phase that contains the majority of the catalyst. The nonpolar phase is returned entirely to the beginning of the process; the polar phase is returned at 10-98%, preferably 50-95%, and in particular 60-90%.

Now, the present invention pertains to an improvement of this known method which consists [of the fact] that the portion





of the polar phase to be returned to the beginning of the process is released from a portion of the existing water by azeotropic distillation by the use of cyclohexane as an entrainer. It is essential here not to remove the entire quantity of water, in order to prevent precipitation of cobalt salt in the dehydration column used for azeotropic distillation.

The named polar phase to be treated according to this invention, contains various other side products (e.g., cyclohexanol, cyclohexanone, cyclohexanol ester, etc.), about 1-6, preferably 3-4 wt% water, about 6-15, preferably 8-9 wt% cyclohexane, about 60-75, preferably 66-68 wt% acetic acid, about 3-6, preferably 3-4 wt% adipic acid and about 2500-6000, preferably 3000-4000 ppm (weight) cobalt in the form of cobalt salts.

Due to the azeotropic distillation according to this invention, the result is that the water content of the portion of the polar phase to be returned to the beginning of the process is not less than about 0.3, preferably at 0.4-0.7 wt%, in order to prevent undesirable precipitation and deposits of cobalt salts.

The invented method is carried out preferably such that the azeotropic distillation is carried out continuously in a distillation column in which the polar phase to be dehydrated is injected as a side stream into the boiling bottom, where it flows downward and is removed from the boiling bottom with a water content of 0.3-0.7, preferably about 0.4-0.7 wt%, while at the same time, cyclohexane containing acetic acid is pumped into the column, mixes there with the injected polar phase, absorbs a portion of the water contained in it and is removed at the top as an aqueous azeotrope and is separated in a separating vessel into a lower, aqueous phase and an upper, acetic-acid-saturated



cyclohexane/acetic acid phase that is returned cyclically to the column. The upper phase containing cyclohexane/acetic acid represents the entrainer guided in the cycle.

The latter entrainer in general consists of a mixture of cyclohexane and acetic acid. The weight ratio of entrainer carried in the cycle to the polar phase to be dehydrated is in general 1:1 to 2:1.

The distillation can be carried out at normal pressure and in a vacuum. To prevent undesirable reactions in the bottom of the column, such as esterification reactions, the work is carried out preferably in a vacuum. The precise data on the column will depend on its design. Typical data of a 4-m column (2-m packing height) with Wilson spiral tiles as packing elements at standard pressure operation: 90°C bottom temperature, 70°C overhead temperature; at 600 mb pressure: 75°C bottom temperature and 55°C overhead temperature.

All quantity data in the following example stated as "percentages" and "ppm" pertain to values by weight.

#### Example

The polar phase (crude acetic acid) containing water 3-4%, cyclohexane 8-9%, acetic acid 66-68%, adipic acid 3-4% and cobalt acetate in an amount corresponding to 3000-4000 ppm of Co is produced from the phase separation of cyclohexane oxidation and is to be returned to the beginning of the process. This phase is injected in an amount of 1000 mL/h as a side stream into a glass column 2 m tall and filled with Wilson spiral tiles and flows downward into the boiling bottom at a temperature of 95°C and moves from there through an overflow into the condensers. To



remove the reaction water, through an additional side stream, cyclohexane saturated with acetic acid is pumped into the column in an amount of 1000 mL/h. The entrainer mixed with the injected, crude acetic acid, absorbs a portion of the water and some acetic acid, and is removed from the head as an aqueous azeotrope. In a separating vessel the distillate separates into a lower, aqueous phase containing 15% acetic acid, and a cyclohexane phase saturated with acetic acid. This upper cyclohexane/acetic acid phase is pumped back into the column and represents the entrainer guided in the cycle.

The crude acetic acid collected in the condenser has a water content of about 0.6%.

#### Claims

1. Method for dehydration of process acetic acid from the liquid-phase oxidation of cyclohexane with air, in the presence of cobalt salts as a catalyst after separation of the adipic acid by filtration and the cyclohexane phase by phase separation, while simultaneously avoiding cobalt salt precipitates in the dehydration column, characterized in that the acetic acid phase to be returned to the beginning of the process is subjected to azeotropic distillation by the use of added cyclohexane, under distillative removal of the water down to a residual content of less than [sic] 0.3-0.7 wt%.

2. Method according to Claim 1, characterized in that the azeotropic distillation is carried out continuously in a distillation column in which the polar phase to be dehydrated is injected as a side stream into the boiling bottom, where it flows downward and is removed from the boiling bottom with a water



content of 0.4-0.7 wt%, while at the same time, cyclohexane containing acetic acid is pumped into the column, mixes there with the injected polar phase, absorbs a portion of the water contained in it and is removed at the head as an aqueous azeotrope and is separated in a separating vessel into a lower, aqueous phase and an upper, acetic-acid-saturated cyclohexane/acetic acid phase that is returned cyclically to the column.

